Über

Anhydroformaldehydphenylydhrazin, Anhydroformaldehyd-α-Naphtylamin, Propyliden-α-Naphtylamin und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Leo Siman

aus Serei (Russland).

München 1896.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0030

Seinen teueren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor **Dr. W. v. Miller** für die mir erteilten wertvollen Ratschläge und für das mir stets bezeugte Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Zugleich erlaube ich mir, Herrn **Dr J. Plöchl,** Privatdozent an der kgl. technischen Hochschule und Assistent im organischen Laboratorium, für die freundliche und hilfreiche Unterstützung verbindlichst zu danken.

W. von Miller und J. Plöchl haben in ihrer Abhandlung über Schiff'sche Basen[1]) gezeigt, dass ausser den Condensationsproducten von primären Aminen mit Aldehyden und Ketonen, auch die Oxime und Hydrazone der Fettreihe Blausäure zu addieren vermögen. Diese Blausäureanlagerung wird in allen diesen drei Klassen durch ein doppelt gebundenes Kohlenstoff-Stickstoffpaar $\geq C{=}N-$ vermittelt. —

Die genannten Forscher sind in ihren ausgedehnten Untersuchungen der Schiff'schen Basen und der ihnen correspondierenden Oxime und Hydrazone zu der Ansicht gelangt, dass nur die Verbindungen (mit doppelt gebundenem Kohlenstoff-Stickstoffpaar) Blausäure addieren, in denen alle Valenzen des Stickstoffs in einer Ebene (= symmetrisch) liegen. In allen Fällen, wo eine Valenz des Stickstoffs aus der Ebene abgelenkt ist, wie bei den stereisomeren Formen auftretenden Körpern, geht diese Fähigkeit, Blausäure anzulagern, verloren.

Die Mehrzahl der Condensationsprodukte der Anilinbasen mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden wurden auf ihre Eigenschaften untersucht, ebenso auch in letzter Zeit die Hydrazone verschiedener Aldehyde. Der einfachste Repräsentant der Hydrazone, das Anhydroformaldehydphenylhydrazin indess, obwohl schon lange bekannt, war bisher auf sein Verhalten gegen Blausäure noch nicht geprüft worden.

Diese Untersuchung der Condensationsprodukte des Formaldehyds mit Phenylhydrazin wurde mir übertragen. Die vorliegende Arbeit umfasst indess noch die Untersuchung der Condensationsprodukte des Formaldehyds und Propylaldehyds mit α-Naphtylamin. Die Resultate dieser Untersuchung finden sich in den folgenden drei Abschnitten.

[1]) Berl. Ber. XXV, 2020.

I.

1) Condensation von Formaldehyd mit Phenylhydrazin in alkalischer Lösung.
2) Darstellung der Natriumbisulfitverbindung des einfachen Hydrazons.
3) Darstellung des Acetylproduktes des polymeren Hydrazons.
4) Condensation von Formaldehyd mit Phenylhydrazin in saueren Lösungen.
5) Condensation mit salzsauerem Phenylhydrazin in neutraler Lösung.
6) Anlagerung von Blausäure an die Hydrazone.
7) Verseifung der Nitrile.
8) Anlagerungsversuche von Schwefel an die Hydrazone.

II.

1) Condensation von Formaldehyd mit α-Naphtylamin.
2) Anlagerung von Blausäure an das Condensationsprodukt. Darstellung des Nitrils.
3) Verseifung des Nitrils zum Amid der α-Naphtylamido-Essigsäure.
4) Verseifung des Amids zur Säure.

III.

1) Condensation von Propylaldehyd mit α-Naphtylamin.
2) Anlagerung von Blausäure an das Condensationsprodukt Darstellung des Nitrils.
3) Verseifung des Nitrils zum Amid der α-Naphtylamido-α-Buttersäure.
4) Verseifung des Amids zu der zugehörigen Säure.
5) Darstellung von Salzen.
6) Darstellung des α-Aethyls—β-Methyls—α-Naphtochinolins.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Eigenschaften der Hydrazone des Formaldehyds.

Tollens stellte zuerst ein Condensationsprodukt[1]) von Formaldehyd mit Phenylhydrazin her; dabei erhielt er bei Anwendung äquivalenter Mengen Aldehyd und Phenylhydrazin nur Oele und weiche Körper, weshalb er die weitere Untersuchung der erhaltenen Produkte fallen liess und sein Verfahren in der Weise abänderte, dass er zu einem grossen Ueberschusse von Formaldehyd in stark verdünnter, wässeriger Lösung wenig Phenylhydrazin zutropfen liess. Das Resultat dieses Verfahrens war, dass Tollens nicht die den Schiff'schen Basen correspondierenden Hydrazone erhielt, sondern einen weit complizierteren Körper, in dem auch der Imidwasserstoff des Phenylhydrazins mit dem Aldehydsauerstoff herausgetreten war.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es mir, alle die von Tollens als möglich angesehenen Hydrazone zu erhalten, auch konnte ein Zwischenprodukt des Tollens'schen Hydrazons isoliert werden.

Die möglichen Hydrazone sind folgende:

I. $C_6 H_5 NH—N = CH_2$

II. $(C_6 H_5 NH—N = CH_2) x$

III. $(C_6 H_5 N_2)_2 (CH_2)_3$

Das Zwischenprodukt unterscheidet sich vom Tollens'schen Hydrazon durch den Gehalt von einem Molekül Wasser, jedoch gelang es nicht, die Constitution mit voller Sicherheit festzustellen.

Condensation von Formaldehyd mit Phenylhydrazin in alkalischer Lösung.

Bei der Condensation von Formaldehyd mit Phenylhydrazin nach Geigy[2]) wurden die Hydrazone I und II erhalten. Nan verfährt wie folgt:

---

[1]) Berl. Ber. XVIII, 3300

[2]) Patentschrift.

Zu einem halben Liter 10-procentiger Natronlauge werden 30 Gramm Phenylhydrazin zugegeben und mit soviel Alkohol versetzt bis das Phenylhydrazin sich gelöst hat. Zu dieser Lösung wird die genau äquivalente Menge von 40-procentiger Formaldehyd-Lösung in kleinen Portionen unter Umrühren zugegeben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit von suspendierten Oeltröpfchen, die sich nach 12 Stunden vollständig als schweres, braunes Oel abschieden. Die klare, obenstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Oel mit Wasserdampf destilliert, wobei nur ein Teil desselben übergeht, während die Hanptmenge sich polymerisirt und mit dem Harze zurückbleibt. Das Destillat wird mit Aether extrahiert. Das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende ölige Hydrazon ist in Aether und Benzol leicht, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Petroläther und Ligroin löslich. Es konnte in keiner zur Analyse brauchbaren Form erhalten werden, da es sich vom Phenylhydrazin nicht trennen liess, dagegen wurde eine schön krystallisirende Natriumbisulfitverbindung erhalten.

Zur **Darstellung der Natriumbisulfitverbindung** wird das ölige Hydrazon mit der fünffachen Menge von Natriumbisulfit-Lösung versetzt und längere Zeit heftig geschüttelt. Beim Versetzen des Hydrazons mit Natriumbisulfit findet bedeutende Erwärmung statt, bei gleichzeitiger Bildung eines festen Körpers. Nach 24-stündigem Stehen bei Luftabschluss wird das überschüssige Natriumbisulfit durch Absaugen und Pressen entfernt, dann die Natriumbisulfitverbindung des Hydrazons aus Alkohol umkrystallisiert. Dieselbe ist löslich in Alkohol und Wasser, mit verdünnten Säuren entwickelt sie schweflige Säure und oxydiert sich sehr leicht an der Luft unter Braunfärbung.

1,0675 gr. Substanz gaben 0,3241 gr. Natriumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NH—NH—CH_2—SO_3Na$	
$Na=10,26\%$	$9,83\%$

Es liegt also das ölige Hydrazon von der Formel

$C_6H_5NH—NH=CH_2$ vor. Beim Stehen mit wenig Aether polymerisiert es sich, indem sich nach einiger Zeit ein fester Körper in glänzenden Blättchen ausscheidet. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt er den constanten Schmelzpunkt von 175°.

Die bei der Destillation des öligen Hydrazons mit Wasserdampf zurückbleibende, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin lösliche, zähe Masse gibt nach dem Auflösen in einem Gemische von 3 Teilen Alkohol und einem Teile Toluol, nach 24-stündigem Stehen, eine beträchtliche Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden gelben, an den Ecken zugespitzten Blättchen, vom Schmelzpunkte 175° erhalten wurde und mit dem schon erwähnten Hydrazon identisch ist.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2100 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5386 gr. Kohlensäure und 0,1335 gr. Wasser.

II. 0,2438 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 52,3 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und 727 mm. Barometerstand.

Bechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_5NH—N=CH_2$	I.	II.
C = 70,00%	69,99%	—
H = 6,67%	7,05%	—
N = 23,33%	—	23,56%

Molekulargewichtsbestimmung.

Da das polymere Hydrazon in Eisessig, Benzol etc. in der Kälte nicht genügend löslich ist, konnte keine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt werden. Nach der Beckmann'schen Siedemethode wurde folgendes Resultat erhalten:

Gewicht des angewendeten Benzols 22,52 gr.

	Benzol	Substanz
		0,2145
Siedepunkt	1,443°	1,675°
Siedepunkterhöhung		0,232
Gefundenes Molekulargewicht		109

Die berechnete Molekulargrösse ist 120. Die Bestimmung beweist also, dass das Hydrazon in heisser Lösung das einfache Molekül besitzt, während das Acetylprodukt für die doppelte Formel in der Kälte spricht. Es findet demnach beim Erhitzen der Verbindung Dissociation statt, so dass die physikalischen Methoden für die Molekulargewichtsbestimmung hier nicht brauchbar sind.

Darstellung des Acetylproduktes vom polymeren Hydrazon.

Man erhält ein Acetylprodukt von folgender Zusammensetzung:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_6 H_5 NH - N = CH_2 \\ C_6 H_5 N - N = CH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C_2 H_3 O \end{array} \right\}$$

12 gr. Substanz wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Hydrazon löst sich bald mit brauner Farbe auf und nach kurzer Zeit (noch auf dem Wasserbade) scheidet sich ein brauner Körper aus, der von der Flüssigkeit befreit und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert nur mehr schwach gelb gefärbt ist, und in goldglänzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Es ist in heissem Wasser schwer, leichter in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Ligroin löslich. Die Analysen stimmen auf die angegebene Formel.

I. 0,1677 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4215 gr. Kohlensäure und 0,1000 gr. Wasser.

II. 0,1155 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 21,1 ccm. feuchten Stickstoff, bei 15° und 709 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden: I	Gefunden: II
$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5NH - N = CH_2 \\ C_6H_5N - N = CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad C_2H_3O \end{array}\right\}$		
C = 68,09%	67,92%	—
H = 6,62%	6,42%	—
N = 19,86%	—	19,98%

Das polymere Hydrazon besteht also aus 2 Molekülen: $(C_6H_5NH - N = CH_2)_2$.

Condensation von Formaldehyd mit Phenylhydrazin in sauerer Lösung.

Die Versuche wurden ausgeführt in salzsauerer, schwefelsauerer, phosphorsauerer, oxalsauerer und essigsauerer Lösung. In allen diesen Fällen wurde eine 5-procentige Säurelösung angewendet (mit Ausnahme der Essigsäure, wo eine 30-procentige Lösung gebraucht wurde) und, zuerst mit einer dem einfachen Hydrazon entsprechenden Aldehydmenge, zuletzt mit einem kleinen Ueberschusse von Aldehyd versetzt. Man erhält in allen diesen Fällen das Hydrazon von Tollens in fast quantitativer Ausbeute. Die Säure bewirkt also auch den Austritt des Imidwasserstoffs. Das Produkt ist schon nach einmaligem Umkrystallisieren rein und zeigt den richtigen Schmelzpunkt 183—184°. Bei der Anwendung von Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bildet sich mehr Harz, als bei der Anwendung von Oxalsäure und Essigsäure, da das Hydrazon gegen Mineralsäuren empfindlich ist; auch hängt die Menge der Harzbildung von der Menge des auf einmal zugegebenen Alde-

hyds ab. Die beste Ausbeute am Tollens'schen Hydrazon erhält man, wenn man zu einer überschüssigen 5-procentigen Oxalsäurelösung die entsprechende Aldehydmenge unter Kühlung und fleissigem Rühren zutropfen lässt. Es tritt alsbald eine Trübung der klaren Lösung ein und nach kurzem Stehen scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, welcher, nach dem Waschen und Absaugen, aus Alkohol umkrystallisiert wird. Der so erhaltene Körper stimmt in allen seinen Eigenschaften genau mit dem Hydrazon von Tollens[1]) überein, hat also die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - N = CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5N - N = CH_2, \end{array}$$

was auch durch die Analysen und Molekulargewichtsbestimmung bestätig wird.

I. 0,2320 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6073 gr. Kohlensäure und

II. 0,2430 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1400 gr. Wasser.

III. 0,1015 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 21,5 ccm. Stickstoff bei 19° und 718,5 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:		
$(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$	I.	II.	III.
C = 71,43%	71,38%	—	—
H = 6,43%	—	6,41	—
N = 22,23%	—	—	22,42%

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmann'schen Siedemethode in Benzol ausgeführt.

---

1) Berl. Ber. XVIII, 3300.

Gewicht des angewendeten Benzols 23,25 gr.

	Benzol	Substanz
		0,2420 gr.
Siedepunkt	1,450 °	1,555 °
Siedepunkterhöhung		0,105°
Gefundenes Molekulargewicht für obige Formel		262

Das berechnete Molekulargewicht ist 252.

Ob bei dieser Molekulargewichtsbestimmung nicht Dissociation eingetreten ist, entzieht sich der Beurteilung.

Bemerkung: Bei der Condensation in Essigsäure erhält man, ausser dem Hydrazon von Tollens, noch den nächst zu beschreibenden Körper, aber in nur sehr kleinen Mengen.

Condensation von salzsauerem Phenylhydrazin in neutraler Lösung.

20 gr. reines, vollständig von Salzsäure freies, salzsaueres Phenylhydrazin wurden in einem Liter Wasser gelöst und dazu die auf das Tollen'sche Hydrazon berechnete Formaldehydmenge bei Zimmertemperatur zutropfen gelassen. Die Lösung erwärmt sich schwach, wird trübe und nach einigem Stehen scheidet sich ein weisser, pulverförmig verteilter Körper aus, der sich auf dem Boden des Gefässes festsetzt. Es bildet sich dabei fast kein Harz. Nach 12-stündigem Stehen ist die Abscheidung vollendet. Der ausgeschiedene Körper besteht in seiner Hauptmenge aus Tollens'schem Hydrazon, enthält aber noch einen zweiten Körper vom Schmelzpunkte 133°. Diese beiden Körper sind durch fraktionirte Lösung und Kryslallisation aus Alkohol su trennen. Der Körper vom Schmelzpunkte 133° ist in Alkohol leichter löslich als das Tollens'sche Hydrazon und löst sich auch in allen anderen Lösungsmitteln leichter

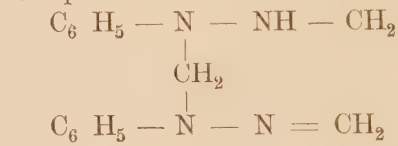
als das Tollens'sche Hydrazon. Er krystallisiert in schön glänzenden, farblosen, sechsseitigen Blättchen.

I. 0,2305 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5598 gr. Kohlensäure und 0,1437 gr. Wasser.

II. 0,1655 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt 31,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 710 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}\ H_{18}\ N_4\ O$	I	II.
C = 66,67%	66,24%	—
H = 6,67%	6,91%	—
N = 20,73%	—	20,87%

Es war anfangs nicht möglich, die erhaltenen Zahlen auf irgend welche Constitutionsformel zu deuten, bis ein Versuch, den Körper mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, Tollens'sches Hydrazon lieferte. Dieses Verhalten weist auf einen Körper hin von der Formel:



Die Umwandlung des Produktes vom Schmelzpunkte 133° in das Tollens'sche Hydrazon geschieht auf folgende Weise: Es wird mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt, wobei eine merkliche Temperaturerhöhung eintritt. Nach 4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Umwandlung vollendet und nach 12-stündigem Stehen scheiden sich Krystalldrusen aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183—184° schmelzen; auch die Analyse bestätigt die Identität mit dem Hydrazon von Tollens.

I. 0,1258 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 25,4 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 719 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}\ H_{16}\ N_4$	I.
N = 22,23%	22,43%

Durch das Essigsäureanhydrid wurde also ein Wasser abgespalten, was für die Richtigkeit der früher angegebenen Zusammensetzung spricht.

Anlagerung von Blausäure an die Hydrazone.

Alle beschriebenen Hydrazone lagern Blausäure an, aber die entstandenen Nitrile sind alle polymere Produkte. Das einfache Nitril ist entweder ein Oel oder ein sehr niedrig schmelzender Körper, den zu isolieren nicht gelingen wollte. Das einfache, mit Wasserdampf abdestillirte Hydrazon wird in dem dreifachen Volumen absoluten Aether gelöst und mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure versetzt. Die Temperatur steigt merklich und nach 24-stündigem Stehen hat sich ein weisser, krystallinischer Körper abgeschieden, der von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet, beim Erhitzen im Reagensglas, Bläusäure entwickelt. Es liegt also das Nitril der (symmetrischen) Phenylhydrazidoessigsäure vor. Es ist in Aether fast unlöslich, schwer, unter teilweiser Zersetzung, in heissem Methyl und Aethylalkohol, leicht in Benzol. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol wurde es in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkte 160° erhalten. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Verdunsten der Blausäure und Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe wieder der beschriebene Körper aus, aber auch die Mutterlauge, die eine zähe Schmiermasse darstellt, entwickelt beim Erhitzen Blausäure, ohne dass sich indess aus ihr, auch bei sehr langem Stehen bei niedriger Temperatur, ein fester Körper ausschiede.

Darstellung des Nitrils auf indirektem Wege.[1])

Zu einer wässerigen Lösung des Phenylhydrazins wird die dreifache berechnete Menge Blausäure zugegeben und unter Eiskühlung die entsprechende Menge der Formaldehydlösung zutropfen gelassen. Nach Zugabe des Aldehyds wird die Masse noch eine Zeit lang unter Kühlung stehen

[1]) W. v. Miller und J. Plöchl. Berl. Ber. XXV, 2023.

gelassen. Es tritt alsbald Ausscheidung eines schweren Oeles ein, das sich nach 12 Stunden vollständig abgesetzt hat. Dasselbe wird vom Wassser getrennt unter der Luftpumpe getrocknet und in trockenem Aether gelöst. Aus der ätherischen Lösung fällt bald ein fester Körper aus, der mit dem schon beschriebenen Nitril identisch ist. Auch hier wird die Mutterlauge nicht fest.

I. 0,2320 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5537 gr. Kohlensäure und 0,1332 gr. Wasser.

II. 0,1123 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 29,2 feuchten Stickstoff bei 17° und 724 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8 H_9 N_3$	I.	II.
C = 65,31%	65,10%	—
H = 6,12%	6,38%	—
N = 28,57%	—	28,85%

Die sonst nie versagende Methode von W. v. Miller und Plöchl führte auch hier nicht zum einfachen Nitril, dagegen gelang es später durch Erhitzen von Tollens'schem Hydrazon mit Blausäure im geschlossenen Rohre ein Nitril vom Schmelzpunkte 60° zu erhalten, welches das gesuchte einfache Nitril repräsentieren dürfte.

Beim Zusammenbringen des polymeren Hydrazons mit Blausäure und mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde ein Körper erhalten, der bedeutend höher schmilzt als das Hydrazon, beim Erhitzen Blausäure entwickelt, aber selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt hat, also nicht einheitlich ist. Das in trockenem Aether gelöste Hydrazon, mit einem grossen Ueberschuss von Blausäure 3—4 Tage stehen gelassen, gibt eine Ausscheidung eines weissen Körpers vom Schmelzpunkte 236°, der ebenfalls beim Erhitzen Blausäure entwickelt, also auch ein Nitril repräsentiert.

Ein Körper von demselben Schmelzpunkte und Verhalten entsteht auch, wenn man die Mutterlauge des bei 160° schmelzenden Nitrils mit sehr wenig Alkohol versetzt und 20-procentige Salzsäure unter starkem Rühren tropfenweise zugibt. Die Masse wird zuerst zäh, dann plötzlich krystallinisch und hat nach dem Waschen mit Aether den Schmelzpunkt 236°. Man erhält auch beim langen Stehenlassen der genannten Mutterlauge mit stark verdünnter Salzsäure ebenfals denselben Körper. Das Nitril zersetzt sich beim Umkrystallisieren und teilweise auch schon beim Stehen an der Luft. In Aether ist es unlöslich, in Alkohol schwer, in heissem Benzol leicht löslich.

Das polymere Hydrazon, mit Blausäure im Rohre eingeschmolzen und auf 50° erhitzt, wird zum Teil nicht angegriffen, zum anderen Teil wird es ganz schwarz und verharzt.

Anlagerung von Blausäure an das Hydrazon von Tollens.

Das genau nach den Angaben von Tollens[1]) dargestellte Hydrazon lagert in der Kälte weder in fester Form, noch in benzolischer Lösung, Blausäure an. Bei mehrtägigem Erhitzen im geschlossenen Rohre mit überschüssiger Blausäure löst es sich allmählig auf. Nach dem Verdunsten der Blausäure scheidet es sich nicht wieder aus, sondern es bleibt eine gelbe, zähe Masse zurück, die beim Erhitzen Blausäure entwickelt, und selbst bei der stärksten Kühlung und langem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wird.

Durch Ausschütteln mit stark verdünnter Salzsäure, darauffolgende Neutralisierung mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein dunkel gefärbtes Oel, aus welchem, nach langem Stehen über Schwefelsäure in der Kälte, weisse Krystalle sich ausscheiden, die mit Benzol und Aether gewaschen, den Schmelzpunkt 60° hatten. Die sehr schlechte

[1]) Berl. Ber. XVIII, 3300.

Ausbeute gestattete jedoch nicht, weitere Versuche mit diesem Körper auszuführen. Höchst wahrscheinlich ist derselbe das einfache Nitril der Phenylhydrazidoessigsäure. Die Versuche, durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die trockne ätherische Lösung der beschriebenen öligen Blausäureanlagerungsprodukte zum salzsaueren Salz des Nitrils zu gelangen, sind misslungen. Man erhält dabei nur salzsaueres Phenylhydrazin. Die Hydrazone wie die Nitrile werden sogar bei starker Kühlung zersetzt.

Versuche zur Verseifung der Nitrile zur symmetrischen Phenylhydrazidoessigsäure.

Die Versuche, aus den Nitrilen zu dem Amid der Phenylhydrazidoessigsäure, wie zu der Säure selbst zu gelangen, sind nicht gelungen. Diese Säure ist übrigens schon auf anderem Wege hergestellt worden und ihre Eigenschaften sind genau beschrieben.

Elbers[1]) stellt sie durch Reduktion von Phenylhydrazinglyoxylsäure mit Natrium dar, zu der sie sich wieder schon an der Luft oxydiert. A. Jonas und H. v. Pechmann[2]), erhalten sie durch Reduktion von Phenylosotriazolcarbonsaure mit Natriumamalgam. Alle bekannten Verseifungsmethoden, um zum Säureamid und zur Säure zu gelangen, versagten. Von conc. Salzsäure und Schwefelsäure wird das Nitril zerstört, von verdünnten Säuren theilweise polymerisiert, theilweise verharzt; Alkalien entwickeln zwar Ammoniak, oxydieren aber die entstandene Säure wahrscheinlich weiter. Versuche, durch mehrtägiges Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff zum Thiamid zu gelangen und dieses dann auf normale Weise weiter zu verseifen, blieben resultatlos. Ebenso führte die Verseifung mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung nicht zum Ziele.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 354.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 262, 287; Berl. Ber. XVIII 275; XXIV c, 314 XXIV, 1519.

Schwefelanlagerungsversuche an das polymere und einfache Hydrazon.

Es wurde mit Hilfe von festem Mehrfachschwefelammon, gearbeitet in möglichst niedrig siedenden indifferenten Lösungsmitteln.

Die polymeren Hydrazone bleiben bei allen ausgeführten Operationen unverändert, während das einfache Hydrazon folgende Resultate ergab:

Ein frisch, nach Geigy dargestelltes Hydrazon wird in ätherischer Lösung mit Mehrfachschwefelammon mehrere Stunden bei der Siedetemperatur des Aethers erhalten. Nach 10—12 Stunden wird der Äther verjagt, der ausgeschiedene Schwefel entfernt. Die Untersuchung des Rückstandes auf Schwefelgehalt ergab ein negatives Resultat. Der zweite Versuch wurde unter Druck in alkoholischer Lösung ausgeführt.

Ein frisch bereitetes öliges Hydrazon, wurde in alkoholischer Lösung mit Mehrfachschwefelammon 12 Stunden im geschlossenen Rohre im Wasserbade auf Siedehitze erwärmt. Dann wurde der ganze Inhalt der Röhre, der eine dunkelbraune Flüssigkeit darstellt, in eine Schale gebracht und der Alkohol durch einen starken Luftstrom verjagt. Der freie gelöste Schwefel krystallisiert dann aus und wird vom Öl getrennt. Um das entstandene Schwefelproduct vom Hydrazon und abgespaltenen Phenylhydrazin zu trennen, wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei neben dem Hydrazon und Phenylhydrazin theilweise auch ein schwefelhaltiges Produkt übergeht, welches durch Lösen in Essigsäure und Fällen durch überschüssiges Wasser von den beiden ersten getrennt werden kann. Das bei der Destillation zurückbleibende dunkle Öl wurde ebenfalls zur vollständigen Befreiung vom gelösten Schwefel und Harz in stark verdünnter Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder frei gemacht und mit Aether extrahiert. Zur vollständigen Reinigung vom Harz wird das Produkt in wenig Äther gelöst und in die mit kohlensaurem Kalium getrocknete ätherische Lösung unter starker

Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Es scheidet sich ein fester Körper aus, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Aether in prachtvollen weissen, sehr langen Nadeln auskrystallisiert und bei 180° unter stürmischer Zersetzung schmilzt. Jedoch enthält dieses Produkt nicht die der Formel $C_6H_5NH—N—CH_2$ entsprechende S Schwefelmenge, weshalb, obwohl ich sehr deutlich eine Schwefelsäurereaktion bekam, von weiterer Untersuchung abgestanden wurde. Das ölige Produkt enthält bedeutend mehr Schwefel, konnte aber vom Harz nicht vollständig befreit werden und musste daher auch hier auf eine Analyse verzichtet werden. Beim Stehen des Anfangs durch Lösen in Salzsäure vollständig vom mechanisch beigemengten Schwefel befreiten, dann in Äther gelösten und durch fraktionirte Fällung mit Petroläther möglichst von Harz befreiten, nur noch schwach gelb gefärbten Öles, scheidet sich Schwefel aus. Man kommt aus allem dem zum Schlusse, das ein Schwefelprodukt entsteht, welches aber nicht so beständig ist, dass es sich ohne durchgreifende Zersetzung vom Schwefel und Harz reinigen liesse.

II. Theil.

Ueber Anhydroformaldehyd- α-Naphtylamin und einige Derivate desselben.

Von den Anilinbasen haben W. v. Miller und J. Plöchl ihre Untersuchungen auch auf die Naphtylamine ausgedehnt, die ebenfalls ähnliche Körper wie die Anilbasen bei ihrer Condensation mit aliphatischen Aldehyden erwarten lassen. Man gelangt hier bei gleichen Bedingungen, wie bei den Anilbasen zu den einfachen und polymeren Condensationsprodukten, die durch Blausäureanlagerung zu den Nitrilen und weiter zu den Naphtylamidosäuren führen. Um zu den einfachen Nitrilen zu gelangen, wendet man hier am besten die Methode von W. v. Miller und J, Plöchl an[1]).

Bei der Erwärmung der polymeren Condensationsprodukte der Naphtylamine mit den aliphatischen Aldehyden mit conc. Salzsäure erhält man, wie bei den Anilbasen, Chinolinderivate, respektive Naphtochinolinderivate, die aller Wahrscheinlichkeit nach, dieselben Bildungsphasen, wie die ersten durchmachen müssen.

[1]) Berl. Ber. XXV, 2021.

Experimenteller Theil.

Condensation von Formaldehyd mit α-Naphtylamin.

Schon Tollens[1]) unternahm es, Formaldehyd mit α-und β-Naphtylamin zu condensieren, untersuchte jedoch die erhaltenen Produkte nicht näher.

Es gelang mir nicht, das erhaltene Produkt, wie es Tollens geglückt ist, zum Krystallisieren zu bringen.

20 gr α-Naphtylamin werden in 1/4 Liter Wasser gegeben, mit soviel Alkohol versetzt, dass sich das α-Naphtylamin löst, dann unter öfterem Schütteln die berechnete Menge von Formaldehydlösung zutropfen gelassen. Es tritt schwache Erwärmung ein und nach einiger Zeit trübt sich die zuerst klare Flüssigkeit durch Ausscheidung eines fein vertheilten, sich schwer zu Boden setzenden weissen Körpers. Nach 24-stündigem Stehen hat sich der Niederschlag soweit abgesetzt, dass man ihn von der Flüssigkeit, wenn auch schwer, abfiltrieren kann.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und Ligroin, leicht löslich in Benzol und kann aus der benzolischen Lösung durch Ligroin gefällt werden. In unreinem Zustande ist er auch in Äther löslich und aus dieser Lösung durch Petroläther fällbar. Auf solche Weise gereinigt, zeigt er folgendes Verhalten: Bei 103° erweicht er und färbt sich braun, schmilzt aber erst bei 120° vollständig. Es gibt keine Nitrosoreaktion, wohl aber die Naphtylaminreaktion.

Das Anhydroformaldehyd-α-Naphtylamin ist sehr beständig gegen Säuren und spaltet den Aldehyd erst beim

[1]) Berl. Ber. XVIII, 3310.

Erhitzen mit conc. Schwefelsäure ab. Wenn man den bei der Condensation erhaltenen amorphen Körper nach seiner Reinigung am Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit Äther auf 50° erhitzt, so löst sich ein Theil auf und der Rückstand verhält sich beim Schmelzen ähnlich, wie das oben beschriebene Anhydroformaldehyd-α-Naphtylamin. Es erweicht bei 150° und schmilzt vollständig erst bei 168°, während der in Äther gelöste Theil mit Petroläther gefällt, sich ganz genau wie das ursprüngliche Produkt verhält. Da bei diesen Produkten kein konstanter Schmelzpunkt zu erzielen war und da sie weder in der Kälte noch in der Wärme Blausäure in der regelmässigen Weise anlagern und keine krystallisierende Körper geben, so wurden sie nicht weiter untersucht.

Bei der Condensation in Gegenwart von Alkali erhält man ebenso, wie bei den Anilidobasen und Hydrazonen, das einfache Condensationsprodukt:

$$\begin{array}{ccccc} C_{10} & H_7 & N & C & H_2 \\ & & \| & \| & \\ & & H_2 & O & \end{array}$$

Das einfache Anhydroformaldehyd-α-Naphtylamin ist ein schweres dickes Öl, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther und Ligroin.

Zu seiner Darstellung wurden 20 gr α-Naphtylamin zu $^1/_4$ Liter 15-procentiger Natronlauge zugegeben und durch einen Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht, hierauf die berechnete Formaldehydlösung auf einmal zugegeben, umgeschüttelt und 1—2 Stunden stehen gelassen. Nach der Zugabe des Aldehyds und Umschütteln trübt sich die Flüssigkeit sichtlich durch suspendierte Öltröpfchen, die sich jedoch bald absetzen und von der übrigen Flüssigkeit mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt, mit Wasser gewaschen und möglichst frisch weiter verarbeitet werden. Das auf solche Weise bereitete, in Äther gelöste Anhydroformaldehyd-α-Naphtylamin wird mit kohlensauerem Kalium getrocknet und bald zu Blausäureanlagerung verwendet.

Anlagerung von Blausäure an das Anhydroform-aldehyd-α-Naphtylamin.

Die trockne, ätherische Lösung des frisch nach Geigy dargestellten, einfachen Condensationsproduktes, wird mit überschüssiger Blausäure, bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und einige Tage stehen gelassen. Nachdem der Äther und Blausäure, durch einen starken Luftstrom verjagt sind, bleibt eine zähe Masse zurück, die durch wiederholtes Lösen in Äther und Fällung mit Petroläther zuerst das Harz, endlich gut ausgebildete Krystalle liefert. Die Ausbeute ist jedoch so gering, dass man zu der anderen sich gut bewährenden und immer gute Ausbeute gebenden Methode, von W. v. Miller und J. Plöchl[1]) greifen muss. Zu einer Lösung von α-Naphtylamin in verdünntem Alkohol, wird die 3—4-fache Menge der berechneten Blausäure zugegeben und unter Eiskühlung die sehr genau berechnete Menge 40-procentiger Aldehydlösung zutropfen gelassen, da ein kleiner Überschuss des Aldehyds eine Verschmierung des Nitrils hervorruft, bei gleichzeitiger Verminderung der Ausbeute. Nach der Zugabe des Aldehyds wird die Masse noch eine Zeitlang bei Eiskühlung öfters umgerührt, wobei Trübung und Harzausscheidung eintritt. Erst nach längerem Stehen krystallisiert das Nitril in scharf ausgebildeten, farblosen Krystallen aus. Zur Reinigung wird es am besten in Äther gelöst und durch Zusatz von Petroläther zuerst das Harz, dann das reine Nitril ausgefällt. Die Krystalle färben sich jedoch an der Luft, ohne dabei eine wesentliche Zersetzung zu erleiden. Beim Erhitzen entwickeln sie Blausäure. Das Nitril ist leicht löslich in Äther, Benzol, heissem Alkohol, unlöslich in Petroläther und Ligroin. In verdünnten Säuren löst es sich schwer, in conc. ziemlich leicht, schwer in kochendem Wasser. Es schmilzt unter Zersetzung bei 97°.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7N{-}CH_2 \\ \quad + H{-}CN \end{array} = C_{10}H_7NH{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH_2}}$$

[1]) Berl. Ber. XXV, 2023.

I. 0,2910 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,8458 gr. Kohlensäure und 0,1495 gr. Wasser.

II. 0,2350 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 33,2 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 719 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{10}N_2$	I.	II.
C = 79,12 %	78,89 %	—
H = 5,50 »	5,08 »	—
N = 15,38 »	—	15,56 %

Verseifung des Nitrils zum Säureamid.

Die Verseifung geht nach der Methode von Tiemann sehr glatt vor sich und liefert eine gute Ausbeute an Säureamid. Das Nitril wird in der 10-fachen Menge conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und diese Lösung so lange stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Wasser auflöst was schon nach 24-stündigem Stehen der Fall war. Nach der Verdünnung mit Wasser wird das Amid mit Ammoniak unter Kühlung gefällt. Dasselbe ist sehr schwer im Wasser, leicht in Alkohol löslich und lässt sich aus 40-procentigem Alkohol gut umkrystallisieren. Es krystallisiert in langen, feinen, verfilzten Nadeln und färbt sich an der Luft, ohne merkliche Zersetzung. Nach mehrmaliger Krystallisation behält es den constanten Schmelzpunkt von 207—208°.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7NH{-}CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CN{=}C_{10}H_7NH{-}CH_2 \\ \qquad\quad\quad\quad\quad | \\ +OH_2 \qquad\quad H_2N{-}CO \end{array}$$

I. 0,2136 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5625 gr. Kohlensäure und 0,1207 gr. Wasser.

II. 0,1195 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 16,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 715 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_7NH—CH_2—CONH_2$	I.	II.
C = 72,00 %	71,81 %	—
H = 6,00 »	6,28 »	—
N = 14,00 »	—	14,37 %.

Verseifung des Amids zu α-Naphtylamidoessigsäure.

Das Amid lässt sich, wie mit conc. Alkalilösung, so auch mit conc. Salzsäure zu der zugehörigen Säure verseifen. Da bei der letzteren Verseifungsweise weniger Harz entsteht, so wurde diese angewendet. Bei der Verseifung mit conc. Salzsäure entsteht nicht die Chlorwasserstoffverbindung der Säure, sondern die freie Säure, die im Überschusse des Verseifungsmittels nicht löslich ist, und durch anhaltendes Waschen mit Wasser vom gebildeten Chlorammonium getrennt werden kann. Die Verseifung verläuft wie folgt:

$$C_{10}H_7NH—CH_2—CO \begin{matrix} \vdots NH_2 \\ +OH \quad H \end{matrix} =$$

$$= C_{10}H_7NH—CH_2—COOH + NH_3$$

Die Säure ist sehr leicht in Äther löslich, leicht in Alkohol, Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser; sie löst sich auch in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, wie auch in Essigsäure. Man kann sie aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisieren, aus dem sie in langen, farblosen Nadeln, die sich aber bald am Lichte schwach roth-violett färben, ausfällt. In reinem Zustande schmilzt sie bei 193—194°. Sie reduciert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung

$$C_{10}H_7NH—CH_2—COOH$$

I. 0,2615 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6482 gr. Kohlensäure und 0,1356 gr. Wasser.

II. 0,1935 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 12,4 ccm. feuchten Stickstoff, bei 16° und 722 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_7NH—CH_2—COOH$	I.	II.
C = 71,65 %	71,43 %	—
H = 5,47 »	5,76 »	—
N = 6,96 »	—	7,16 %

Durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der α-Naphtylamidoessigsäure auf dem Wasserbade bis zur Trockne, erhält man das Ammoniaksalz. Die Salze der Schwermetalle, sind amorph und gefäbt.

III. Theil.

Über Propyliden-α-Naphtylamin und einige Derivate desselben.

Während die polymeren Condensationsprodukte des Acetaldehyds und Propylaldehyds mit Anilin in zweierlei Klassen von Verbindungen auftreten[1]), zeigen die Verbindungen des Acetaldehyds und Propylaldehyds mit α-Naphtylamin diese Eigenschaft nicht. Bei dem von mir dargestellten, in dieser Abhandlung zu beschreibenden Anhydropropylaldehyd-α-Naphtylamin gelang es mir nur, die einfache und polymere Form der tertiären Basis zu erhalten.

[1]) Berl. Ber. XXV, 2020.

Experimenteller Theil.

Condensation von α-Naphtylamin mit Propylaldehyd in neutraler, alkalischer und sauerer Lösung.

In neutraler Lösung wurde die Condensation in Äther, Alkohol und Wasser vorgenommen.

1. 15 gr. α-Naphtylamin werden in der dreifachen Menge Äther gelöst und dazu unter Eiskühlung und Rührung tropfenweise in die äquivalente Menge Propylaldehyd zugegeben. Nach 1—2 Tagen hatte sich auf dem Boden des Gefässes ein krystallinischer Kuchen vom gebildeten Condensationsprodukt ausgeschieden. Die Flüssigkeit wird vom Kuchen abgegossen und der Äther verdunsten gelassen. Nach dem Verdunsten des Äthers, bleibt eine braune, zähe Masse zurück, die weder in der Kälte noch in der Wärme sich polymerisiert. Der Niederschlag wird auf einen porösen Thonteller gebracht und getrocknet; dabei färbt sich der ursprünglich farblose Körper rosa-roth. Der feste Körper ist in Benzol leicht, Alcohol und Ligroin sehr schwer, Petroläther und Äther unlöslich. Er gibt in salzsauerer Lösung mit Natriumnitrit keinen Niederschlag, ist also tertiär.

   Durch Natriumnitrit in salzsauerer Lösung, ebenso wie durch Salpetersäure wird er blauviolett gefärbt. Aus 3 Theilen Ligroin und 1 Theil Benzol mehrmals umkrystallisiert, hat er den constanten Schmelzpunkt 149—150°. Er krystallisiert in kurzen, gut ausgebildeten Krystallen.

2) Die Condensation in alkoholischer Lösung wurde in folgender Weise ausgeführt:

Zum α-Naphtylamin das im 3-fachen Volumen Alkohol gelöst ist, gibt man ebenfalls unter Kühlung und Rühren, die aequivalente Menge des Propylaldehyds zu und lässt an einem kühlen Orte stehen. Nach zwei Tagen hat sich eine zähe Masse ausgeschieden, die (auch beim längeren Stehen in der Kälte) nicht fest wurde. Beim Lösen der ausgeschiedenen Masse in Äther und darauf folgender Fällung mit Petroläther, fällt der oben beschriebene feste Körper aus; die Ausbeute ist aber nicht sehr gut. Dagegen erhält man eine fast quantitative Ausbeute wenn man den Alkohol durch einen Luftstrom verjagt, die zurückbleibende Masse wieder mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und gelinde auf dem Wasserbade, unter gleichzeitigem fleissigem Reiben mit dem Glasstabe, erwärmt. Die Masse wird zuerst zäh, darauf dünnflüssig und dann wieder zäh und plötzlich krystallinisch. Durch das Erwärmen wird also die Polymerisation begünstigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit Ligroin-Benzol, erhält man wieder den beschriebenen Körper.

3) Die Condensation in Wasser, bei gleichzeitigem Erwärmen, führt ebenfalls zu demselben Körper. Das α-Naphtylamin wird in einem grossen Überschusse von Wasser auf 80° erwärmt und dazu die ganze berechnete Aldehydmenge auf einmal zugegeben und einige Zeit unter fleissigem Rühren weiter erwärmt. Es scheidet sich bald ein schweres Öl aus, das beim Stehen im kalten Raume in eine ähnliche Masse, wie bei der eben beschriebenen Condensation in alkoholischer Lösung sich verwandelt und nach der gleichen Behandlang auch zu demselben Körper führt. Die Reaction verlauft nach folgender Formel:

$$C_{10}H_7N\!:\!H_2 + \\ + CH_3—CH_2—CH\!:\!O = C_{10}H_7N=CH—CH_2—CH_3$$

I. 0, 2160 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0, 6745 gr. Kohlensäure und 0,1475 gr. Wasser.

II. 0,5260 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 18,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 724 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{13}N$	I.	II.
C = 85,25%	85,13%	—
H = 7,10 »	7,54 »	—
N = 7,65 »	—	7,95%

Die Molekulargrösse wurde nach der kryoskopischen Methode von Rault bestimmt.

	Benzol	Substanz
	24,81 gr.	0,2097 gr.
Gefrierpunkt	2,425	2,308
	2,430	2,308
	2,420	2,308
	2,425	2,308
Mittel	2,425	2,308
Erniedrigung		0,117
Gefundene Molekulargrösse		377

Die berechnete Grösse für das doppelte Molekül ist gleich 366.

Die Condensation von α-Naphtylamin mit Propylaldehyd bei Gegenwart von viel Alkali führt zum einfachen Condensationsprodukte.

Zu einem $^1/_2$ Liter 15-procentiger Natronlauge wird 15 gr. α-Naphtylamin zugegeben, mit Alkohol bis zur Lösung des α-Naphtylamins versetzt und dann die berechnete Aldehydmenge auf einmal eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich merklich und schon nach kurzem Umschütteln tritt

Abscheidung eines braunen, schweren Öles ein, das sich schon nach einer Stunde vollständig absetzt. Das Öl wird getrennt, mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und mit kohlensauerem Kali getrocknet; der Äther bei möglichst niedriger Temperatur, zur Vermeidung der Polymerisation, abgetrieben und das Oel möglichst bald verarbeitet. $C_{10}H_7N=CH-CH_2-CH_3$. Bei der Condensation von α-Naphtylamin mit Propylaldehyd in 3-procentiger Natronlauge erhielt ich einen Körper, der sich von den oben beschriebenen verschieden verhält.

10 gr. α-Naphtylamin werden zu einem Liter Wasser zugegeben, dann mit soviel Alkohol versetzt, bis sich der grösste Theil des α-Naphtylamins löst, dann die für eine 3-procentige Lösung erforderliche Menge von Natriumhydroxyd zugegeben, darauf die genau berechnete Menge von Propylaldehyd unter Rühren zutropfen gelassen. Es bildet sich nach heftigem Schütteln zuerst ein Öl, aus dem sich nach längerem Stehen das überschüssige α-Naphtylamin ausscheidet. Das von α-Naphtylamin und von der Lauge befreite Öl, wird in wenig Äther gelöst, mit kohlensauerem Kalium getrocknet und mit Petroläther versetzt, worauf nach langem Stehen rhombische, mit blossem Auge gut unterscheidbare, farblose, mit glänzenden Oberflächen versehene Tafeln auskrystallisieren. Dieselben sind ganz unlöslich in verdünnter Salzsäure, unlöslich in Äther, Petroläther, Alkohol und Ligroin, schwer in kaltem Benzol und lassen sich aus Letzterem in der Hitze umkrystallisieren. Der schon nach einmaligem Umkrystallisieren vollständig reine Körper, schmilzt constant bei 199—200° und ist wahrscheinlich ein höheres polymeres Condensationsprodukt, wofür auch die Analysen sprechen.

I. 0,1725 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5435 gr. Kohlensäure.

II. 0,1978 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 14 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 719 mm. Barometerstand bei 18°.

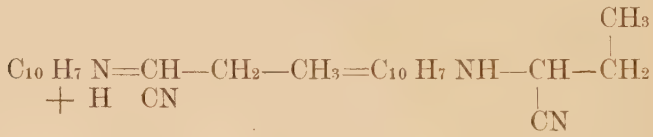
Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{10}H_7\ N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3)X$	I.	II.
C = 85,25 %	85,36 %	—
N = 7,65 »	—	7,77 %.

Auf die vollständige Analyse und Molekulargewichtsbestimmung musste verzichtet werden, da ich die Substanz nur in geringer Menge erhielt und, trotz aller Mühe nicht mehr davon darstellen konnte. Die Condensation von salzsauerem α-Naphtylamin mit Propylaldehyd führte zu einem amorphen Körper, der nicht weiter untersucht wurde.

Anlagerung von Blausäure an die Condensationsprodukte von α-Naphtylamin mit Propylaldehyd und Darstellung des Nitrils der α-Naphtylamido-α-Butter-Säuere.

Das ölige, frisch bereitete Condensationsprodukt mit dem dreifachen Volumen Blausäure versetzt, wird bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Tage stehen gelassen, wobei sich nur ein Theil der Substanz löst. Nach dem Verdunsten der Blausäure bleibt eine zähe Masse zurück, aus der nach der Abscheidung von Harz durch Lösen in Äther und Versetzen mit Petroläther, das reine Nitril gewonnen wurde. Die Ausbeute ist hier sehr schlecht. Nach folgendem Verfahren erhält man das Nitril dagegen in quantitativer Ausbeute. Zu dem in Äther gelösten α-Naphtylamin gibt man das 3—4-fache der berechneten Menge Blausäure und lässt den Aldehyd unter Eiskühlung und öfterem Rühren zutropfen. Die Masse wird nach der Aldehydzugabe 12 Stunden in einem kühlen Raume stehen gelassen, nach welcher Zeit sich fast das ganze Nitril in grossen säulenförmigen Krystallen am Boden des Gefässes abgesetzt hat. Der Niederschlag wird von der Flüssigkeit getrennt, letztere durch einen starken Luftstrom verjagt und die zurückbleibenden Krystalle für sich gereinigt. Bei dieser Nitrildarstellung bildet sich fast kein Harz. Es genügt ein einmaliges

Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, um dasselbe vom constanten Schmelzpunkte 100° zu erhalten. Das Nitril lösst sich sehr schwer in Äther, kaltem Alkohol, Petroläther uud Ligroin, leichter in Benzol. Es verändert sich an der Luft sogar bei längerem Stehen nicht und kann lange unverändert aufbewahrt werden.



I. 0,2335 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6834 gr. Kohlensäure und 0,1458 gr. Wasser.

II. 0,2468 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 30,5 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 719 mm. Barometerstand:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{14}N_2$	I.	II.
C = 80,00 %	79,82 %	—
H = 6,67 »	6,76 »	—
N = 13,33 »	—	13,51 %.

Bei mehrtägigem Erhitzen des polymeren Condensationsproduktes mit Blausäure im geschlossenen Rohre, geht das krystallinische Produkt in eine zähe Masse über und nur ein Theil löst sich in der Blausäure auf. Nach dem Verjagen der Blausäure bleibt eine ähnliche zähe Masse zurück, wie die ungelöst gebliebene ist. Alles löst sich in Äther auf und nach dem Versetzen mit Petroläther fällt ein amorpher weisser, in Äther unlöslicher Körper aus. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin, wird derselbe gereinigt. Beim Erhitzen entwickelt er Blausäure, ist daher wahrscheinlich ein Nitril. Ein Verseifungsversuch mit conc. Schwefelsäure, führte ebenfalls zu einem amorphen Körper, so dass die weitere Untersuchung aufgegeben wurde. Aus dem Nitril der α-Naphtylamido-α-Buttersäure ein Acetylprodukt zu erhalten, ist nicht gelungen. Beim Erwärmen mit Essig-

säureanhydrid löste es sich auf, schied sich aber beim Erkalten wieder in unverändertem Zustande ab. Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid, färbt sich die Lösung braun, und beim Erkalten tritt keine Ausscheidung mehr ein. Nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids, wird das Ausgangsprodukt, neben wenig Harz, wieder unverändert zurückerhalten.

Verseifung des Nitrils der α-Naphtylamido-α-Buttersäure zum Amid der entsprechenden Säure.

Die Verseifung wurde nach Tiemann mit conc. Schwefelsäure ausgeführt. Das Nitril wird bei gewöhnlicher Temperatur in der 10-fachen Menge conc. Schwefelsäure gelöst und 3—4 Tage stehen gelassen. Die Reaction war nach dieser Zeit beendet, da die herausgenommene Probe sich klar in Wasser löste. Dann wurde die schwefelsauere Lösung in sehr viel Wasser gegeben und mit Ammoniak unter Vermeidung einer Erwärmung aus dem schwefelsaueren Salze freigemacht. Das Amid scheidet sich zuerst in Flocken aus; es ist sehr schwer löslich in Wasser, Äther und verdünnten Säuren, leichter in Alkohol. Es lässt sich sehr gut aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisieren, wobei es in langen, weissen Nadeln ausfällt, die sich an der Luft etwas färben. Es schmilzt bei 159°.

$$C_{10}H_7NH{-}CH(CN){-}CH_2{-}CH_3 + OH_2 = C_{10}H_7NH{-}CH(CO\,NH_2){-}CH_2{-}CH_3$$

I. 0,2575 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6940 gr. Kohlensäure und 0,1580 gr. Wasser.

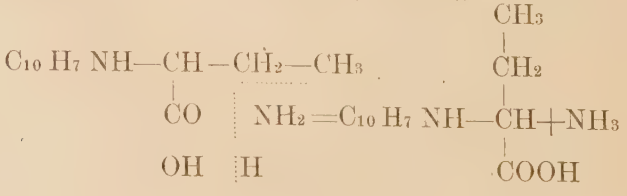
II. 0,1275 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 14,5 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 723 mm. Barometerstand bei 18°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{16}N_2O$	I.	II.
C = 73,70 %	73,50 %	—
H = 7,01 »	7,25 »	—
N = 12,28 »	—	12,51 %.

Verseifung des Amids zu α-Naphtylamido-α-Buttersäure.

Das Amid ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien und lässt sich nur schwer verseifen. Conc. Salzsäure wirkt selbst bei zweitägigem Erhitzen auf dasselbe nicht ein. Durch conc. Schwefelsäure wird es bei längerem Erhitzen auch nur theilweise verseift. Verdünnte wie conc. Laugen wirken auch nicht ein. Dagegen gelang die Verseifung durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. Man verfährt folgendermassen: 150 gr. Kaliumhydroxyd und 50 gr. Wasser werden bis zum Sieden erhitzt; in diese dünnflüssige Schmelze werden 25 gr. Amid portionenweise eingetragen. Es tritt bald eine starke Ammoniakentwickelung ein; das Erhitzen wird unter Rühren so lange fortgesetzt, bis die Ammoniakentwickelung zu Ende ist. Durch Einwirkung der hohen Temperatur und der stark conc. Lauge, findet auch eine theilweise tiefergehende Zersetzung des Amids unter Schmierenbildung statt. Nach dem Erkalten löst sich die Schmelze sammt dem Harz, in Wasser. Aus der verdünnten wässerigen Lösung des Kalisalzes wird die Säure durch Zusatz von Essigsäure in weissen, stark von Harz verunreinigten Flocken erhalten. Beim Erwärmen der ganzen Masse lösen sich die Flocken wieder auf und aus der eingeengten essigsaueren Lösung scheidet sich nach dem Erkalten die Säure in schönen Krystalldrusen aus. Die Säure löst sich leicht in Äther, Alkohol, Mineralsäuren und Essigsäure, schwerer in Wasser. Man kann sie aus verdünntem Alkokohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisieren; aus diesen Lösungen fällt sie in langen, anfangs farblosen, aber am Lichte sich schnell färbenden Blättchen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt sie bei 132°. Sie reduciert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung nur in der Wärme.

Die Reaktion bei der Verseifung ist folgende:



Die Analyse der Säure ergab folgende Resultate:

I. 0,2215 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5940 gr. Kolensäure und 0,1362 gr. Wasser.

II. 0,3470 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 20 ccm. feuchten Stickstoff von 16° und 710 mm. Barometerstand bei 17°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14} H_{15} NO_2$	I.	II.
C=73,36 %	73,14 %	—
H= 6,55 »	6,83 »	—
N= 6,12 »	—	6,29 %.

Die Säure wird leicht von Alkalien aufgenommen.

Darstellung von Salzen.

Zur Darstellung von Salzen wurde ein neutrales Ammoniaksalz hergestellt, indem man die Säure in Ammoniak löste und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eindampfte. Es bleibt ein undeutlich krystallinischer Körper neben wenig Harz zurück. Das Ammoniaksalz wird mit Wasser aufgenommen und vom Harz filtriert, dann zur Darstellung anderer Salze verwendet. Die entstandenen Salze wurden indess nicht weiter untersucht. Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser löslich. Die folgenden Salze einiger Schwermetalle sind amorph. Mit $Fe_2 Cl_6$ entstand ein schwarzgrünes Salz, mit

$Co(NO_3)_2$ ein rosa gefärbtes, mit
$Ni(NO_3)_2$ ein hellgrünes, mit
$Pb(NO_3)_2$ ein weisses, mit
$Cu(NO_3)_2$ ein schmutzig-grünes, mit
$Al_2 Cl_6$ ein käsiger, weisser Niederschlag, mit
$AgNO_3$ ein weisser Niederschlag, der beim Erwärmen metallisches Silber ausscheidet

Darstellung von α-Äthyl-β-Methyl-α-Naphtochinolin.

Das Condensationsprodukt von α-Naphtylamin mit Propylaldehyd gibt beim Erwärmen mit conc. Salzsäure

α-Äthyl-β-Methyl-α-Naphtochinolin. 15 gr. des Condensationsproduktes werden mit der fünffachen Menge conc. Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler 4—6 Stunden zum Sieden erhitzt. In dieser Zeit geht die Reaktion vor sich unter Bildung von salzsauerem α-Äthyl-β-Methyl-α-Naphtochinolin und salzsauerem α-Naphtylamin. Beide Salze sind sehr schwer in Salzsäure löslich. Nach dem Übersättigen mit Natronlauge wird das α-Naphtylamin mit Wasserdampf übergetrieben, während das Chinaldin zurückbleibt. Letzteres wird dann mit Äther oder Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers bleibt eine harzige Masse zurück, die das Chinaldin enthält. Die ganze Masse wird in Alkohol gelöst, dazu ein Überschuss alkoholischer Pikrinsäurelösung gegeben und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Pikrat sich in sehr kleinen gelben Kryställchen ausscheidet. Das Pikrat ist in Äther unlöslich, lässt sich aber aus Alkohol umkrystallisieren. Das mehrmals umkrystallisierte Pikrat ist von gelblich grüner Farbe, sehr klein krystallinisch und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 191°.

Das Pikrat wurde mit starker Natronlauge versetzt und 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf das Chinaldin mit Äther und Benzol aus der Lösung durch mehrfaches Ausschütteln ausgezogen. Solange noch Harz vorhanden ist löst sich das α-Äthyl-β-Methyl-α-Naphto-chinolin in Äther leicht auf, nachher aber sehr schwer. Die ätherische oder benzolische Lösung wird mit kohlensauerem Kalium getrocknet und die Lösung abdestilliert. Es bleibt dann ein Harz zurück, aus dem jedoch durch Lösen in wenig Äther und Fällen mit Ligroin das Chinaldin sich ausscheidet. Dasselbe kann aus 2 Theilen Ligroin und 1 Theil Benzol in der Wärme umkrystallisiert werden. Es krystallisiert in kurzen dicken, zugespitzten farblosen Säulchen und schmilzt bei 189—190°. Es ist in Äther und Ligroin fast unlöslich, leichter in heissem Alkohol und leicht in heissem Benzol löslich; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, auch in conc. Schwefelsäure löst es sich nur langsam auf.

I. 0,1882 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5982 gr. Kohlensäure und 0,1172 gr. Wasser.

II. 0,1835 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 11 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 718 mm. Barometerstand bei 18°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{15}N$	I.	II.
C = 86.88 %	86,71 %	—
H = 6,79 »	6,93 »	—
N = 6,33 »	—	6,58 %.

Die Reaktion bei der Bildung der Chinolinverbindung verläuft in folgenden Phasen:

I. Vor allem erfolgt die Spaltung des polymeren Moleküls und unter Wasseraufnahme bildet sich von einer Hälfte α-Naphtylamin und Propylaldehyd zurück, wobei letzterer sofort auf die zweite Hälfte einwirkt.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ \overline{C_{10}H_7N{=}|{=}CH{-}CH_2{-}CH_3} = \\ \quad + H_2 \;|\; O \end{array}$$

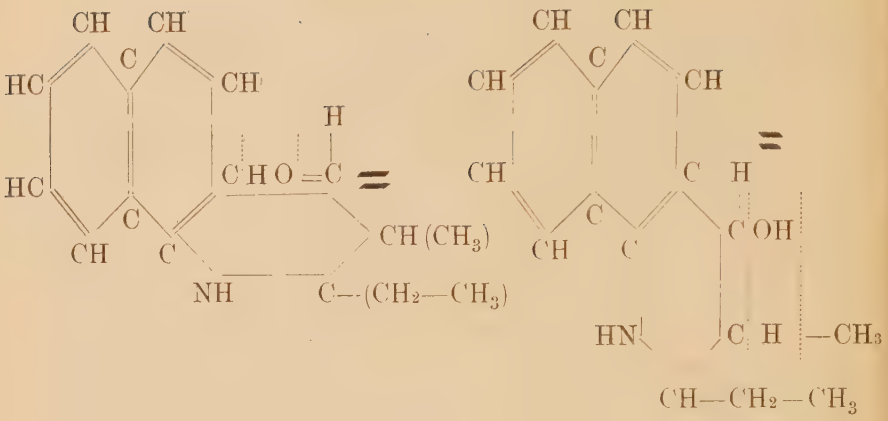
$$= C_{10}H_7N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + C_{10}H_7NH_2 + \\ + OHC{-}CH_2{-}CH_3.$$

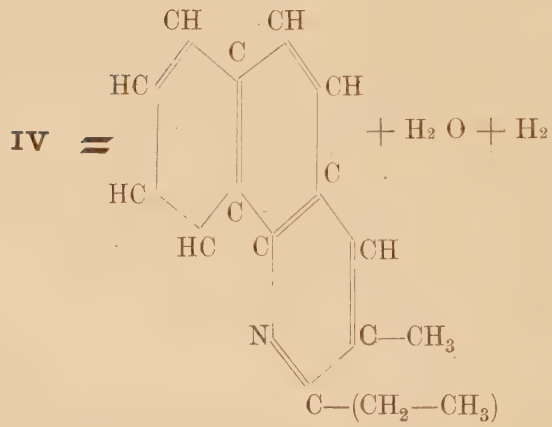
II. Es geht eine Art Aldolbildung vor sich, indem die Gruppe ($C_{10}H_7N{=}$) die Rolle eines Sauerstoffs übernimmt.

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_7N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ OHC{-}CH\,H{-}CH_3 \end{array}\right\} \text{gibt}$$

$$C_{10}H_7NH{-}\underset{\displaystyle OHC{-}CH{-}CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3$$

III. In dieser Phase geht die Ringschliessung, Abspaltung, von Wasser und Bildung eines hydrirten Chinaldins vor sich.





Es wurde auch ein Versuch gemacht durch direktes Einwirkenlassen von Propylaldehyd auf α-Naphtylamin bei Gegenwart von conc. Salzsäure zum beschriebenen Chinaldin zu gelangen. Man erhält bei dieser Reaktion das oben beschriebene Chinaldin, dabei aber noch einen Körper, der in feinen, langen Nadeln krystallisiert und in manchen Eigenschaften vom Chinaldin abweicht. Er schmilzt höher als das α-Äthyl-β-Methyl-α-Naphtochinolin und kann durch Sublimation gereinigt werden.

20 gr. α-Naphtylamin wurden mit der fünffachen Menge conc. Salzsäure auf dem Sandbade bis zum Sieden erhitzt

und dazu die dreifache der berechneten Aldehydmenge zutropfen gelassen. Das anfangs farblose salzsauere α-Naphtylamin färbte sich bald braun und verschwand, während sich ein braunes Harz abschied. Nach 8-stündigem Erhitzen wurde die Masse erkalten gelassen und mit Natronlauge übersättigt; darauf mit Wasserdampf das nicht in Reaktion getretene α-Naphtylamin abgetrieben. Dabei ging auch eine bedeutende Menge des entstandenen Aldehydharzes über. Nachdem kein α-Naphtylamin mehr überging, wurde die erkaltete, über der Natronlauge schwimmende Masse mit Äther aufgenommen. Ein Pikrat darzustellen ist nicht gelungen, dagegen konnte das Chinaldin durch Sublimation erhalten werden. Zuerst gehen verschiedene Zersetzungsprodukte über, dann ein Körper, der in langen Nadeln sublimiert und ein Körper der in kurzen Drusen sich absetzt. Durch mehrmaliges Waschen mit Äther und mehrmaliges Sublimieren gelang es, einen schön krystallisierten Körper zu erhalten, der jedoch nicht einheitlich zu sein scheint, da derselbe bei 189—190 erst theilweise schmilzt, der Rest aber bei 260° noch fest bleibt, während das aus dem Propyliden-α-Naphtylamin erhaltene Chinaldin bei 189—190° vollständig schmilzt.